PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40135

C08F 279/02, 287/00, 4/42

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

12. August 1999 (12.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/00480

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 1999 (26.01.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 04 912.9 198 28 104.8 7. Februar 1998 (07.02.98) 24. Juni 1998 (24.06.98)

DE DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Haydnstrasse 17, D-69190 Walldorf (DE). MOORS, Rainer [DE/DE]; Danziger Strasse 5, D-76726 Germersheim (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IMPACT-RESISTANT MODIFIED THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGZÄH MODIFIZIERTEN, THERMOPLASTISCHEN FORM-MASSEN

(57) Abstract

The present invention relates to a method for producing impact-resistant modified thermoplastic moulding materials, wherein said materials include a rubber-based soft phase which is dispersively distributed in a hard matrix of vinylaromatic monomers. The hard matrix is submitted to anionic polymerisation in the presence of the metallic alkyl or aryl of an element selected from the second or third main group or from the second secondary group of the periodic system.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, wobei man die Hartmatrix in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowensen
AL	*	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM	Armenien	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AT	Österreich	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
AZ	Aserbaidschan	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BB	Barbados		Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien	GN		IVAR	Republik Mazedonien	TR	Turkei
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	т	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungam	MN	Mongolei	ÜA	Ukraine
BJ	Benin	IE	Irland		Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MR		US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ.	Usbekistan
l cr	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger		
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumânien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
		LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland				.		
l							



Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten.

Zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol sind verschiedene kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren in Lösung oder Suspension bekannt. Bei diesen Verfahren wird ein Kautschuk,

- 15 üblicherweise Polybutadien in monomerem Styrol gelöst, welches in einer Vorreaktion bis zu einem Umsatz von ca. 30 % polymerisiert wird. Durch die Bildung von Polystyrol und gleichzeitige Abnahme des monomeren Styrols kommt es zu einem Wechsel in der Phasenkohärenz. Während diesem als "Phaseninversion" bekannten Vorgang
- 20 treten auch Pfropfungsreaktionen am Polybutadien auf, die zusammen mit der Rührintensität und der Viskosität die Einstellung der dispersen Weichphase beeinflussen. In der anschließenden Hauptpolymersisation wird die Polystyrolmatrix aufgebaut. Derartige in verschiedenen Reaktorarten durchgeführte Verfahren sind
- 25 beispielsweise in A. Echte, Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1993, Seiten 484 - 489 und den US-Patentschriften US 2 727 884 und 3 903 202 beschrieben.
- 30 Bei diesen Verfahren muß der separat hergestellte Kautschuk in aufwendiger Weise zerkleinert und gelöst werden und die so erhaltene Polybutadienkautschuklösung in Styrol vor der Polymerisation zur Entfernung von Gelteilchen filtriert werden.
- 35 Die benötigte Kautschuklösung in Styrol kann auch durch anionische Polymerisation von Butadien oder Butadien/Styrol in unpolaren Lösungsmitteln, beispielsweise Cyclohexan oder Ethylbenzol, und nachträgliche Zugabe von Styrol (GB 1 013 205, EP-A-0 334 715) oder durch unvollständigen Umsatz von Butadien
- 40 in Styrol (EP-A 0 059 231, EP-A 0 304 088) und anschließendem Entfernen des nicht umgesetzten Butadiens hergestellt werden. Die Kautschuklösung wird anschließend einer radikalischen Polymerisation unterworfen.
- 45 Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen durch anionischen Polymerisation von Styrol in Gegenwart eines Kautschuks sind beispielsweise aus DE-A-42 35 978 oder



US 4 153 647 bekannt. Die erhaltenen schlagzäh modifizierten Produkte weisen geringere Restmonomeren- und Oligomerengehalte gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten auf.

5

Die anionische Polymerisation von Styrol verläuft sehr schnell und führt zu sehr hohen Umsätzen. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit und der damit verbundenen Wärmeentwicklung sind diese Verfahren im technischen Maßstab auf stark verdünnte Lösungen, geringe Umsätze oder tiefe Temperaturen beschränkt.

Es wurden daher Erdalkalimetall-, Zink und Aluminiumalkyle als retardierend wirkende Zusätze für die anionische Polymerisation von Styrol (WO 97/33923, WO 98/07765) oder Butadien in Styrol (WO 98/07766) beschrieben. Mit diesen Zusätzen ist die kontrollierte anionische Polymerisation von Styrol und Butadien zu Homopolymeren oder Styrol-Butadien-Copolymeren möglich.

- 20 Die WO 98/07766 beschreibt weiterhin die kontinuierliche Herstellung von schlagzäh modifizierten Formmassen unter Verwendung der durch die retardierend wirkenden Zusätze in styrolischer Lösung erhältlichen Styrol-Butadien-Kautschuke. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Kautschuke enthalten jedoch in den
 25 Butadienblöcken stets geringe Mengen einpolymerisiertes Styrol.
 - Aufgabe der Erfindung war es, den genannten Nachteilen abzuhelfen und ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt restmonomerenund oligomerenarme schlagzäh modifizierte Formmassen herzu-
- 30 stellen. Das Verfahren sollte überdies eine einfache und sichere Reaktionskontrolle gewähren. Es sollte für die Verwendung möglichst vieler Kautschuktypen geeignet sein, um ein weites Eigenschaftsspektrum der schlagzäh modifizierten Formmassen zu ermöglichen.

- Eine weitere Aufgabe war ein kontinuierlichen Verfahrens zur anionischen Polymerisation von schlagzäh modifizierten Formmassen mit einer einfachen und sicheren Reaktionskontrolle.
- 40 Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, wobei man die Hartmatrix in Gegenwart eines Metallorganyls eines
- **45** Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.

PCT/FP99/00480

Als Metallorganyle eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems können die Organyle der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, T1, Zn, Cd, Hg verwendet werden. Aufgrund ihrer Wirkung bei 5 der anionischen Polymerisation werden diese Metallorganyle auch als Retarder bezeichnet. Bevorzugt werden die Magnesium- und Aluminiumorganyle verwendet. Als Organyle werden die Metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung verstanden, insbesondere die 10 Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich. Es 15 können auch Mischungen verschiedener Metallorganyle verwendet werden.

Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel R₂Mg, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl bedeuten. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-Butyl)magnesium eingesetzt.

25

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R₃Al verwendet werden, wobei die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethyl
30 aluminium, Tri-iso-Butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tri-n-hexylaluminium. Besonders bevorzugt wird Triisobutylaluminium eingesetzt. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von

35 Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan oder Bis(diiso-

40 butyl)aluminiumoxid.

In der Regel wirken die beschriebenen Retarder nicht als Polymerisationsinitiatoren. Üblicherweise werden als anionische Polymerisationsinitiatoren mono-, bi- oder multifunktionellen
45 Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle eingesetzt. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-,



Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium oder die multifunktionellen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich nach dem 5 gewünschten Molekulargewicht, der Art und Menge der weiteren eingesetzten Metallorganyle sowie der Polymerisationstemperatur. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,002 bis 5 Molprozent bezogen auf Gesamtmonomerenmenge.

- 10 Bevorzugte vinylaromatische Monomere für die Hartmatrix sind Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol oder 1,1-Diphenylethylen oder Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.
- 15 Als Kautschuk für die Weichphase können beliebige Dien- oder Acrylat-Kautschuke oder Mischungen verwendet werden, die eine gewisse Verträglichkeit mit der vinylaromatischen Hartmatrix aufweisen. Deswegen ist es vorteilhaft, wenn der Kautschuk einen gewissen Anteil an Styrolblöcken enthält, da bei der anionischen 20 Polymerisation der Hartmatrix keine Verträglichkeit des Kautschukes durch Pfropfung von Monomeren, die die Hartmatrix bilden, entsteht.
- Bevorzugt wird als Kautschuk ein Styrol/Butadienblockcopolymer

 25 oder eine Mischung eines Styrol/Butadienblockcopolymeren mit
 einem Homopolybutadien verwendet, wobei der Styrolgehalt, bezogen
 auf den gesamten Kautschuk, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%,
 bevorzugt im Bereich von 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt
 im Bereich von 20 bis 40 Gew.-% liegt. Der Restbutadiengehalt

 30 des Kautschuks sollte unter 200 ppm, bevorzugt unter 100 ppm,
 insbesondere unter 50 ppm liegen.

Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante stellt man in einer ersten Stufe die Kautschuklösung nach den üblichen Methoden der 35 anionischen Polymerisation her und verdünnt mit Styrol. In einer zweiten Stufe polymerisiert man ohne weiteren Zusatz von Lösungsmitteln die Hartmatrix unter Phaseninversion bis zu einem Umsatz von mindestens 90 %, bezogen auf die Hartmatrix.

- 40 Die Polymerisation des Kautschuks erfolgt zweckmäßigerweise in einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlen-wasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch, bevorzugt in Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol oder Cyclohexan. Besonders bevorzugt wird Toluol und Ethylbenzol verwendet. Die Poly-
- 45 merisation des Kautschuks kann auch in Gegenwart von flüssigen Zusatzstoffen erfolgen, die gewöhnlich erst bei oder nach der Polymerisation der Hartmatrix zugegeben werden. Der Kautschuk



kann beispielsweise in Mineralöl oder in einer Mischung von Mineralöl und den vorgenannten Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Dadurch ist es möglich, die Viskosität oder die Lösungsmittelmenge zu verringern.

5

Der Feststoffgehalt der erhalten Lösung wird möglichst hoch gewählt. Er wird nach oben hauptsächlich durch die Viskosität der Lösung begrenzt. Die Viskosität und damit der mögliche Feststoffgehalt hängt bei Verwendung eines Styrol-Butadien-Kautschukes 10 unter anderem von der Blockstruktur und dem Styrolgehalt ab. Zweckmäßigerweise wählt man einen Feststoffgehalt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%.

Die Polymerisation des Kautschuks kann kontinuierlich oder 15 absatzweise mit einem Puffertank erfolgen. Die kontinuierliche Herstellung kann in "continuos stirred tank reactors" (CSTR-Reaktoren), beispielsweise Rührkessel(kaskaden) oder Kreislaufreaktoren, "plug-flow reactors" (PFR) Reaktoren, beispielsweise Rohrreaktoren mit und ohne Einbauten oder Kombinationen aus 20 verschiedenen Reaktoren erfolgen. Die absatzweise Herstellung erfolgt bevorzugt in einem Rührkessel.

Die Kautschuke können in Gegenwart eines mehrfunktionellen Alkalimetallorganyls polymerisiert oder während oder nach der 25 Polymerisation mit einem mehrfunktionellen Kopplungsmittel, wie polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide sternförmig verknüpft werden. Hierbei können durch Kopplung gleicher oder verschiedener Blöcke symmetrische und unsymmetrische Sternblockcopolymere erhalten werden.

30

Nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten anstelle einer Kopplung mit einem Kettenabbruchmittel verschlossen werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich protonenaktive Substanzen oder Lewis-säuren wie beispielsweise 35 Wasser, Alkohole, aliphatische und aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie Kohlensäure oder Borsäure. Das Kettenabbruchmittel wird in einer Menge proportional zu den lebenden Ketten zugegeben.

40 Zweckmäßigerweise wird die Lösung unmittelbar nach dem Ende der Reaktion mit dem vinylaromatischen Monomer verdünnt, um die weitere Handhabung zu erleichtern.

Die erhaltene Kautschuklösung wird in einer zweiten Stufe, ggf. 45 unter Zusatz von weiterem vinylaromatischen Monomer wie oben beschrieben polymerisiert.



Der Umsatz, bezogen auf das vinylaromatische Monomer der Hartmatrix beträgt in der Regel über 90 %. Das Verfahren kann prinzipiell auch zu einem vollständigem Umsatz führen.

- 5 Der Kautschukgehalt, bezogen auf die gesamte Formmasse beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-%. Er hängt im wesentlichen von der Art des verwendeten Kautschuks und von den gewünschten Eigenschaften der schlagzäh modifizierten Formmasse ab.
- 10 Für die oben genannten Bereiche des Feststoffgehaltes der Kautschuklösung und dem üblichen Kautschukgehalt der Formmasse erreicht man einen Feststoffgehalt am Ende der Umsetzung in der zweiten Stufe in der Regel im Bereich von 70 % bis 90 %, insbesondere im Bereich von 75 bis 85 %.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Polymerisation der Hartmatrix ohne weiteren Zusatz eines anionischen Polymerisationsinitators ausgeführt werden kann, wenn man eine Kautschuklösung verwendet, die wie oben beschrieben durch 20 anionische Polymerisation und Kettenabbruch bzw. Kopplung terminiert wurde. In diesem Falle können die sonst nur retardierend wirkenden Metallalkyle die Polymerisation der Hartmatrix initiieren. Dadurch ergibt sich eine einfachere Dosierung und Steuerung als bei Verwendung von einer Initiator/Retarder-25 mischung.

Bevorzugt wird die anionische Polymerisation der Hartmatrix in der zweiten Reaktionszone ausschließlich durch Zusatz einer Dialkylmagnesiumverbindung gestartet. Bevorzugt ist eine Dialkyl30 magnesiumverbindung, die mindestens eine sekundäre oder tertiäre Alkylgruppe enthält. Ganz besonders bevorzugt ist (n-Butyl)(s-butyl)magnesium.

Die Polymerisation des Kautschuks und der Hartmatrix kann absatz-35 weise oder kontinuierlich in Rührkesseln, Kreislaufreaktoren, Rohrreaktoren, Turmreaktoren oder Ringscheibenreaktoren polymerisiert werden, wie in WO 97/07766 beschrieben.

Die erhaltenen Formmassen können in üblicher Weise durch Entgaser 40 oder Entgasungsextruder bei Normaldruck oder vermindertem Druck und Temperaturen von 190 bis 320°C von Lösungsmitteln und Restmonomeren befreit werden. Das abgezogene Lösungsmittel kann, gegebenenfalls nach einem Reinigungsschritt wieder der Kautschuksynthese zugeführt werden. Um eine Aufpegelung von Verunreinigungen zu vermeiden, kann eine geringere Menge des Lösungsmittels



aus dem Prozeß ausgeschleust und einer anderweitigen Verwendung zugeführt werden.

Das erhaltene Produkt weist einen Restmonomerengehalt von unter 5 200 ppm, bevorzugt unter 100 ppm, insbesondere unter 50 ppm auf.

Es kann zweckmäßig sein, durch entsprechende Temperaturführung und/oder durch Zusatz von Peroxiden, insbesondere solche mit hoher Zerfallstemperatur wie beispielsweise Dicumylperoxid, eine 10 Vernetzung der Kautschukpartikel zu erreichen.

Beispiele

Synthese von Kautschuklösungen

15

Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Tetrahydrofuran und Auswertung der erhalten Chromatogramme unter Verwendung einer Polystyrol-bzw. Polybutadieneichung ermittelt.

20

Der Styrolgehalt und der 1,2-Vinylgehalt des Butadienanteils im Kautschuk wurde durch Auswertung der $^1\mathrm{H-Kernresonanz-spektroskopischen}$ Daten bestimmt

25 Beispiel 1

In einem 50 l fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1610 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit

- 30 19,4 g einer 1,5 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Innentemperatur stieg nach dem Einsetzen der Polymerisation auf max. 72°C. Nach 17 min wurden weitere 2168 g Butadien innerhalb von 15 min bei einer Innentemperatur von 66 77°C zugegeben und die Mischung weitere 30 min bei 65°C gerührt.
- 35 Anschließend wurden 2222 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 71°C. Nach 60 min wurde mit 1,6 g Isopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoffgehalt von 17.5 Gew.-% erhalten.

4 ∩

Das erhaltene Butadien-Styrol-Blockcopolymer besaß ein mittleres Molekulargewicht von $M_w=308.000$ g/mol und eine Verteilungsbreite $M_w/M_n=1.09$ (bestimmt durch Gel-Permeations-Chromatographie, GPC, Polystyrol-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als

45 10 ppm. Der Styrolgehalt betrug 37 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 9 % in der 1,2-Vinylform vor (bestimmt mittels

8



¹H-Kernresonanzspektroskopie) . Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 42 mPas.

Beispiel 2

5

In einem 50 1 fassenden Rührkessel wurden 14 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 1612 g Butadien versetzt. Die Mischung wurde auf 32°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 17,4 g einer 1,33 molaren Lösung von sec.-Butyllithium in Cyclo-10 hexan versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 20 min auf 62°C erwärmt. Weitere 2813 g Butadien wurden innerhalb von 25 min bei einer Innentemperatur von 62 - 79 °C zugegeben. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend wurden mit 52 ml einer 2 gew.-%igen Lösung von Essigsäureethylester die ent-15 standenen Butadienblöcke teilweise gekoppelt und danach 1575 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 69°C. Nach 60 min wurde mit 1,4 ml Isopropanol abgebrochen. Die Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von 20 kg Styrol wurde eine Kautschuklösung mit einem Feststoff-20 gehalt von 17,5 Gew.-% erhalten. Die erhaltenen Polymermischung besaß eine bimodale Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak $M_D = 329.000$ g/mol und einem weiteren Peak bei $M_D = 166.000$ g/mol (GPC, Polybutadien-Eichung). Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks betrug 25 26 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 12 % in der 1,2-Vinylform vor (1 H-NMR). Die Lösungsviskosität einer 5,43 $^{\circ}$ igen

In analoger Weise wurden die Beispiele 3 bis 5 unter Verwendung 30 von Phenylacetylen, Essigsäureethylester bzw. Adipinsäurediethylester als Kopplungsmittel durchgeführt. Die Parameter und Ergebnisse der Kautschuklösungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Lösung des Kautschuks in Toluol betrug 97 mPas.

35

40



Tabelle 1

	Beispiel	2	3	4	5
5	Kopplungsmittel bzw. Additiv	Essigsäure- ethylester	Phenyl- acetylen	Essigsäure- ethylester	Adipinsäure- diethylester
	Menge ^{a)}	0,9 g	1,0 g	0,9 g	0,5 g
10	Styrolanteil im Kautschuk	25 %	30 %	15 %	20 %
	Feststoffgehalt am Ende der Reaktion	30 %	37 %	35 %	30 %
15	Feststoffgehalt nach Verdünnung mit Styrol	17,5 %	17,5 %	17,5 %	12 %
20	Lösungsviskosität (5,43 % in Toluol)	97 mPas	55 mPas	101 mPas	174 mPas

a) zudosiert als 2 gew.-%ige Lösung in Toluol

Beispiel 6

25

In einem 50 1 fassenden Rührkessel wurden 13,8 kg trockenes Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 228 g Styrol und 14,2 ml einer 1,33 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 15 min auf 50°C auf-30 geheizt. Sodann wurden 3570 g Butadien innerhalb von 25 min zugegeben, wobei die Innentemperatur bis auf 74 °C stieg. Die Mischung wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt. Anschließend werden 2100 g Styrol zugegeben. Die Temperatur stieg zwischenzeitlich bis auf 70°C. Nach 60 min wurden 1,4 ml Isopropanol zum 35 Reaktionsansatz gegeben. Die Lösung hatte zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%. Durch Zugabe von Styrol zu dem Ansatz wurde ein Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. GPC-Analyse der erhaltenen Polymermischung zeigte eine Verteilung mit einem Haupt-Molmassenpeak $M_p = 296.000$ g/mol und einer 40 Schulter bei $M_p = 225.000$ g/mol im Vergleich zu einer Polybutadien-Eichung. Der Restbutadiengehalt war kleiner als 10 ppm. Nach ¹H-NMR betrug der Styrolgehalt des isolierten Kautschuks 39 %; der Butadienanteil des Kautschuks lag zu 11 % in der 1,2-Vinylform vor. Die Lösungsviskosität einer 5,43%igen Lösung 45 des Kautschuks in Toluol betrug 54 mPas.



HIPS-Synthesen

Die Streckspannung und Reißdehnung wurden bei 23°C nach DIN 53455 bestimmt. Die verwendeten Probenkörper wurden nach ISO 3167
5 hergestellt. Die Lochkerbschlagzähigkeit wurde nach DIN 53753 bei 23°C an einem Probekörper mit den Abmessungen 50 mm * 6 mm * 4 mm (Lochdurchmesser: 3 mm) durchgeführt.

Beispiel 7

10

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 3-1 Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung 15 temperiert.

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 394 g/h Styrol, 686 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 1 und eine Lösung aus 17 g/h einer 20 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/ Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 79°C gerührt.

Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander ge25 schaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren
weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 92°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde
über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die
Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der
30 ersten Zone 124°C, am Ende der zweiten Zone 158°C betrug. Am
Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über
einen Mischer mit 5 g/h Methanol versetzt, anschließend durch ein
auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuumtopf entspannt. Die
35 Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,9 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des 40 Rührkessels betrug 26 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%, am Ausgang des zweiten Turmreaktors 73 Gew.-%, was einem 100%igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von Mw = 164.500 g/mol und eine Uneinheitlichkeit Mw/Mn von 2,95. Die Verteilung war monomodal. An dem schlagzähen Polystyrol (oder an der Matrix?)wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 83 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von



· 27 N/mm², eine Reißdehnung von 25 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 12 kJ/m².

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach 5 Destillation für eine erneute Kautschuksynthese von Beispiel 1 herangezogen.

Beispiel 8

10 In den Rührkessel aus Beispiel 8 wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro Minute) kontinuierlich 511 g/h Styrol, 488 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 2 und 17,4 g/h einer 0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/ Toluol (1:4 Gew.-Teile), dosiert und bei einer konstanten Massetemperatur von 86°C gerührt.

Der Austrag des Rührkessels wurde in einen Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge
von 2100 mm weitergefördert. Der Rohrreaktor war für einen Druck
20 von bis zu 100 bar und für eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor wurde über ein im Gleichstrom geführtes
Wärmeträgermedium temperiert und die Temperatur der Polymerisationsmischung über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke verteilte Thermofühler bestimmt. Die Temperatur des
25 Wärmeträgermediums betrug am Rohrreaktoreintritt 105°C. Die
höchste Temperatur der Polymerisationslösung wurde am Ende des
Rohrreaktors mit 184°C erreicht.

Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung 30 eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymerschmelze wird über ein Drosselventil in einen auf 20 mbar gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe 35 abgezogen, verstrangt und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,2 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rühr-

- 40 kessels betrug 41 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 79 Gew.-%, was einem 100% igen Monomerumsatz entspricht. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von M_w = 169.000 g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,62. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 102 ppm Toluol be-
- 45 stimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 29 N/mm², eine Reißdehnung von 20 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m^2 .



Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese in Beispiel 2 herangezogen.

5 Beispiel 9

Als Reaktor wurde ein Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 4200 mm eingesetzt. Der Rohrreaktor war für einen Druck von bis zu 100 bar und für 10 eine Temperatur von bis zu 350°C ausgelegt. Der Rohrreaktor war in zwei Zonen gleicher Länge unterteilt, die jeweils über ein im Gleichstrom geführtes Wärmeträgermedium temperiert wurden. Die Temperatur der Polymerisationsmischung und des Wärmeträgermediums wurde jeweils über drei gleichmäßig über die Reaktionsstrecke 15 verteilte Thermofühler bestimmt.

In den Rohrreaktor wurden kontinuierlich 387 g/h Styrol, 588 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 3 und 17,5 g/h einer Initiatorlösung dosiert. 100 g der Initiatorlösung bestanden aus 24 g 20 einer 0,8 molaren Lösung von (n-Butyl) (s-butyl)magnesium in Heptan, 1 g einer 1,6 M Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan und 75 g Toluol. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug an der Eintrittsstelle in den ersten Reaktorabschnitt 100°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des ersten Rohrreaktorabschnitts 134 °C. Die Temperatur des Wärmeträgermediums betrug am Eintritt in den zweiten Reaktorabschnitt 80°C. Die Temperatur der Polymerisationslösung betrug am Ende des zweiten Rohrreaktorabschnitts im Mittel 183 °C.

30 Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde der Polymerisationsmischung eine 20 gew.-%ige Lösung von Methanol in Toluol mit 10 ml/h mittels einer HPLC-Pumpe zudosiert und in einem nachgeschalteten Rohrstück mit einem statischen Mischer homogenisiert. Die Polymerschmelze wird über ein Drosselventil in einen auf 17 mbar 35 gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe abgezogen, verstrangt und granuliert.

Nach kurzer Zeit stellte sich ein stabiler Zustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 40 2,1 bar. Der Feststoffgehalt am Ende des ersten Abschnitts des Rohrreaktors betrug 31 Gew.-%, am Ausgang des Rohrreaktors 80 Gew.-%. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von Mw = 185.000 g/mol und eine Uneinheitlichkeit Mw/Mn von 2,12. Es wurde ein Gehalt von 12 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 87 ppm 45 Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 26 N/mm², eine Reißdehnung von 23 % und eine

Lochkerbschlagzähigkeit von 11 kJ/m².





13

Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel 3 herangezogen.

5 Beispiel 10

WO 99/40135

Zu einem unter Druck betriebenem und mit einem Ankerrührer ausgestattetem Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 538 g/h

10 der Kautschuklösung aus Beispiel 4 und 682 g/h Styrol dosiert. Getrennt davon wurde eine Mischung aus 25 g/h einer 0,32 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhältnis 1:4), und 24 g/h einer 4 Gew.-%igen Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol in den Reaktor dosiert. Zur Herstellung dieser

15 Mischung wurden die Komponenten kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 109°C eingeregelt.

- 20 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der bei einer Innentemperatur von 110°C betrieben wurde. Der Austrag des Reaktors wurde einem zweiten 4 Liter Turmreaktor zugeführt, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 121°C, die zweite auf 158°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in
- wurde mit 20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 25 mbar betriebenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze 30 wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

Nach wenigen Stunden stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 29 Gew.-% und nach dem ersten Turm 56 Gew.-%. Am Austrag der

- 35 kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,3 bar. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_{\rm w}$ = 162.400 g/mol und eine Uneinheitlichkeit $M_{\rm w}/M_{\rm n}$ von 2,68; die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm
- **40** Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 112 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 17 N/mm², eine Reißdehnung von 35 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 14 kJ/m².



Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation für eine erneute Kautschuksynthese nach Beispiel 4 herangezogen.

5 Beispiel 11

Zu einem unter Druck betriebenem und mit einem Ankerrührer ausgestattetem Rührkessel mit einem Volumen von 3 Liter wurden kontinuierlich unter Rühren bei 100 Umdrehungen/min 1252 g/h

10 der Kautschuklösung aus Beispiel 5 und 603 g/h Styrol dosiert. Getrennt davon wurde eine Mischung aus 37 g/h einer 0,32 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan/Toluol (Gewichtsverhältnis 1:4) und 18 g/h einer 8 Gew.-&igen Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol in den Reaktor dosiert. Die Komponenten wurden hierzu kontinuierlich in einem 12,5 ml fassenden Rohrstück vermischt und an den Kessel geleitet. Der Rührkessel wurde mit einem Thermostaten auf eine Innentemperatur von 112°C eingeregelt.

- 20 Die Lösung wurde in einen gerührten 4 Liter Turmreaktor weitergefördert, der mit zwei gleich großen Heizzonen versehen war. Die erste Zone wurde auf eine Innentemperatur von 125°C, die zweite auf 172°C eingeregelt. Der Austrag des Reaktors wurde mit 20 g/h einer 10 gew.-%igen Lösung aus Methanol in Toluol versetzt, über einen Mischer und anschließend ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen bei 25 mbar betriebenen Vacuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer
- 30 Nach kurzer Zeit stellte sich ein konstanter Fahrzustand ein. Der Feststoffgehalt betrug am Ausgang des ersten Kessels 36 Gew.-% Am Austrag der kontinuierlichen Anlage wurde ein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_{\rm w}$ = 171.000 g/mol und eine Uneinheit- 35 lichkeit $M_{\rm w}/M_{\rm n}$ von 2,83; die Verteilung war monomodal. Es wurde

Schnecke ausgetragen und granuliert.

- ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 96 ppm Toluol bestimmt. Das schlagzähe Polystyrol besaß eine Streckspannung von 20 N/mm², eine Reißdehnung von 36 % und eine Lochkerbschlagzähigkeit von 15 kJ/m².
- Die in der Entgasungseinheit gesammelten Brüden wurden nach Destillation erneut zu einer Kautschuksynthese nach Beispiel 5 herangezogen.



Beispiel 12

WO 99/40135

Für die kontinuierliche Polymerisation wurde ein doppelwandiger, 1,9-1 Rührkessel mit einem Standard-Ankerrührer verwendet. Der 5 Reaktor war für einen Druck von 60 bar ausgelegt und mit einem Wärmeträgermedium für eine isotherme Polymerisationsführung temperiert.

15

In den Rührkessel wurden unter Rühren (100 Umdrehungen pro

10 Minute) kontinuierlich 280 g/h Styrol, 796 g/h der Kautschuklösung aus Beispiel 6 und eine Lösung aus 19 g/h einer
0,16 molaren Lösung von (n-Butyl)(s-butyl)magnesium in Heptan/
Toluol (Gew.-Verhältnis 1:4) dosiert und bei einer konstanten
Massetemperatur von 94°C gerührt.

15

Der Austrag des Rührkessels wurde in zwei nacheinander geschaltete, jeweils gerührte und 4 Liter fassende Turmreaktoren weitergefördert. Der erste Turmreaktor wurde bei einer Innentemperatur von 102°C betrieben. Im zweiten Turmreaktor wurde über zwei gleich lange, nacheinander angeordnete Heizzonen die Temperatur so eingestellt, daß die Innentemperatur am Ende der ersten Zone 122°C, am Ende der zweiten Zone 160°C betrug. Am Austritt des Turmreaktors wurde die Polymerisationsmischung über einen Mischer mit 5 g/h einer Mischung aus Methanol/Wasser 1:1 versetzt, anschließend durch ein auf 260°C beheiztes Rohrstück geführt und über ein Druckregelventil in einen auf 25 mbar gehaltenen Vakuumtopf entspannt. Die Schmelze wurde mit einer Schnecke ausgetragen und granuliert.

- 30 Nach wenigen Stunden stellte sich ein stabiler Gleichgewichtszustand in allen Anlagenteilen ein. Der Druckabfall über die gesamte Anlage betrug 2,8 bar. Der Feststoffgehalt am Ausgang des Rührkessels betrug 37 Gew.-%, am Ausgang des ersten Turmreaktors 58 Gew.-%. Am Ausgang des zweiten Turmreaktors wurde ein
- 35 quantitativer Umsatz festgestellt. Die Polystyrol-Matrix besaß ein Molekulargewicht von $M_w=152.000$ g/mol und eine Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,62. Die Verteilung war monomodal. Es wurde ein Gehalt von unter 5 ppm Styrol, unter 5 ppm Ethylbenzol und 52 ppm Toluol bestimmt. Das Material besaß eine Streckspannung
- 40 von 28 N/mm², eine Lochkerbschlagzähigkeit von 13 kJ/m², eine Wärmeformbeständigkeit (Vicat B/50) von 94°C und eine Schmelze-Volumenrate MVR 200/5 (ISO 1133) von 3,9 cm³/10 min . Eine elektronenmikroskopische Aufnahme zeigte eine Zellenteilchenmorphologie. Der mittlere Teilchendurchmesser betrug 3,2 mm.

35



Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten, thermoplastischen Formmassen, die eine Weichphase aus einem Kautschuk dispers verteilt in einer aus vinylaromatischen Monomeren aufgebauten Hartmatrix enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Metallorganyls eines Elementes der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems anionisch polymerisiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallorganyl eine Trialkylaluminium- oder Dialkylmagnesiumverbindung verwendet.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kautschuk ein Styrol/Butadienblock-copolymer oder eine Mischung eines Styrol/Butadienblock-copolymeren mit einem Homopolybutadien verwendet, wobei der Styrolgehalt, bezogen auf den gesamten Kautschuk, im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% liegt.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe eine Kautschuklösung
 durch anionische Polymerisation von Butadien und Styrol in
 einem aliphatischen, isocyclischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 15 bis 50 Gew.-% herstellt,
- mit einem Abbruch- und/oder Kopplungsmittel umsetzt und anschließend mit vinylaromatischen Monomeren verdünnt und in einer zweiten Stufe ohne weiteren Zusatz von Lösungsmitteln die Hartmatrix unter Phaseninversion bis zu einem Umsatz von mindestens 90%, bezogen auf die Hartmatrix, polymerisiert.
 - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohlenwasserstoff ein Mineralöl verwendet.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation der Hartmatrix ohne weiteren Zusatz eines anionischen Polymerisationsinitators ausführt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation des Kautschuks und der Hartmatrix kontinuierlich ausführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ints. Jonal Application No PCT/EP 99/00480

A. CLASSIF IPC 6	COSF279/02 COSF287/00 COSF4/4	22	
	International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classifica	ation symbols)	
IPC 6	C08F		
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that	t such documents are included. In the fields sa	earched .
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data l	oase and, where practical, search terms used)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Х,Р	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANI (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISC 26 February 1998 cited in the application see examples 15-18	W ;BASF AG HER WOLF)	1-7
Υ	see claim 10 DE 42 35 978 A (BASF AG) 28 Apr cited in the application see example 1 see claim 1	il 1994	1-7
		-/	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	ategories of cited documents :	"T" later document published after the int	emational filing date
"E" earlier of filing of "L" docume which citatio	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	or priority date and not in conflict will cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the difference; the cannot be considered to involve an involve and	n the application but nearly underlying the claimed invention of the considered to ocument is taken alone claimed invention nearly step when the
other	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filling date but han the priority date claimed	document is combined with one or ments, such combination being obvided in the art. "&" document member of the same paten	tore other such docu- bus to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
	June 1999	21/06/1999	
Name and I	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd, Fax: (+31-70) 340-3016	Pollio, M	



Inta ..donal Application No PCT/EP 99/00480

		101/21 99/00480
C.(Continue	stion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
Y	F.J. WELCH: "Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, no. 82, 1960, pages 6000-6005, XP002104542 see abstract see page 6003, column 2, line 8 - page 6004, column 2, line 3 see page 6005, column 1, line 15 - column 2, line 29	1-7
A	EP 0 595 121 A (BASF AG) 4 May 1994 see example 1 see claims	1-7
	·	·



Information on patent family members

ints Jonel Application No PCT/EP 99/00480

Patent document cited in search report		Publication date	í	Patent family member(s)	Publication date
WO 9807766		26-02-1998	DE DE DE WO EP	19633273 A 19633272 A 19721403 A 9807765 A 0918805 A	26-02-1998 26-02-1998 26-11-1998 26-02-1998 02-06-1999
DE 4235978	Α	28-04-1994	EP EP JP US	0918806 A 0595120 A 6192349 A 5700876 A	02-06-1999
EP 0595121	Α	04-05-1994	DE DE ES JP	4235977 A 59304965 D 2095545 T 6192351 A	28-04-1994 13-02-1997 16-02-1997 12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ...donales Aktenzeichen PCT/FP QQ/NNAN

•		PC1/EF 99/	
a. KLASSIF IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F279/02 C08F287/00 C08F4/42		
Nach der Int	ernationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole C08F		
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow		
Während de	r internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (Na	THE GET DATERIDATIK UITU EVII. VEIWEIKKOO	Succession of
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х,Р	WO 98 07766 A (GAUSEPOHL HERMANN (DE); LAETSCH STEFAN (DE); FISCHE 26. Februar 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 15-18 siehe Anspruch 10	;BASF AG R WOLF)	1-7
Y	DE 42 35 978 A (BASF AG) 28. Apri in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 siehe Anspruch 1	1 1994	1-7
		/	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder "A" Veröffe aber "E" ålteres schei ander soll o ausge "O" Veröffe eine i	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist bokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhatt er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ider die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	kann nicht als auf erfinderischer Tätil werden, wenn die Veröffentlichung m Veröffentlichungen dieser Kategonie diese Verbindung für einen Fachmar "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	nt worden ist und mit der ur zum Verständnis des der s oder der ihr zugrundellegenden eutung; die beanspruchte Erfindung lichung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung gkeit beruhend betrachtet it einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und en Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche 3. Juni 1999	Absendedatum des Internationalen F	techerche nberichts
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Pollio, M	

3





		FCI/EF 99	7 00480 .
	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	F.J. WELCH: "Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Nr. 82, 1960, Seiten 6000-6005, XP002104542 siehe Zusammenfassung siehe Seite 6003, Spalte 2, Zeile 8 - Seite 6004, Spalte 2, Zeile 3 siehe Seite 6005, Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 29		1-7
A	EP 0 595 121 A (BASF AG) 4. Mai 1994 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche		1-7
		٠.	
	·		-
			·



. onales Aktenzeichen

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patenttamitie gehören

PCT/EP 99/00480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9807766	Α	26-02-1998	DE	19633273 A	26-02-1998
			DE	19633272 A	26-02-1998
			DE	19721403 A	26-11-1998
			WO	9807765 A	26-02-1998
			EP	0918805 A	02-06-1999
			EP	0918806 A	02-06-1999
DE 4235978	Α	28-04-1994	EP	0595120 A	04-05-1994
			JP	6192349 A	12-07-1994
			US	5700876 A	23-12-1997
EP 0595121	Α	04-05-1994	DE	4235977 A	28-04-1994
			DE	59304965 D	13-02-1997
			ES	2095545 T	16-02-1997
			JP	6192351 A	12-07-1994